Ueber

das Acenaphten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

vorgelegt von

Adriaan Meyercluwen

aus Amsterdam.

Tübingen, 1874.

Druck von Heinrich Laupp.

Das grosse Gebiet, welches die organische Chemie umfasst, ist nicht mit Unrecht verglichen worden, mit zwei Ländern, welche durch einen Gebirgsrücken (oder Fluss) von einander getrennt sind, während nur wenige Pässe oder Brücken von dem einen Lande in's andere führen.

Der erste und grösste Theil der organischen Chemie umfasst bekanntlich eine Reihe von Körpern, deren chemisches Verhalten schon seit längerer Zeit auf's Genaueste studirt ist. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist es gewesen, welche zur Selbstständigmachung der organischen Chemie als Wissenschaft geführt hat. Bekanntlich war die Substitution des Wasserstoffes durch Chlor in der Essigsäure von den französischen Chemikern Dumas und Laurent ausgeführt, ein Ereigniss, womit eine neue Epoche für die organische Chemie anfing und sie in die Bahnen getrieben wurde, in denen sie jetzt fortschreitet.

Anders ist es mit den Körpern, welche zum zweiten Theil der organischen Chemie, zur Klasse der aromatischen Verbindungen gehören. Viel später in's Bereich der Untersuchungen gezogen, kamen noch viele Ursachen dazu, ihre Erforschung zu erschweren. Die Körper sind hier weit schwerer von einander zu trennen

und die Fälle der Metamerie und Isomerie mehren sich hier auf gewaltige Weise. In letzterer Zeit hat Kekulé durch seine geistvolle Theorieen, welche jetzt wohl von beinahe allen Chemikern angenommen werden, viel Licht über die Constitution der aromatischen Verbindungen verbreitet. Es wird von ihm angenommen, dass in diesen Körpern ein verdichteter Kohlenstoffkern enthalten ist, dass wenigstens sechs Kohlenstoffatome sich zu einem solchen Kern verbunden haben, und zwar auf die Weise, dass von jedem Atom drei Affinitäten zur gegenseitigen Bindung verbraucht werden.

Man hat zu verschiedenen Malen darauf hingewiesen, wie unpassend die vage Benennung »aromatische Reihe« für diese Klasse von Körpern ist; richtiger könnte man dieselbe die Benzolreiche nennen. In der That hat man gefunden, dass jede aromatische Verbindung den Benzolkohlenstoffkern enthält, oder mit anderen Worten, dass alle aromatischen Verbindungen Derivate des Benzols sind, und zwar in der Weise, dass der Wasserstoff des Benzols durch die verschiedensten Radicale ersetzt ist. Die Homologen des Benzols liefern dafür ein Beispiel. Vornehmlich beweisen die beiden nächsten Toluol und Xylol durch ihre Bildungsweisen und ihr chemisches Verhalten, dass sie in Wirklichkeit Methylderivate des Benzols sind. Der Theorie gemäss existiren auch verschiedene Isomere des Xylols, nämlich drei Dimethylbenzole und ein Athylbenzol. Auch die Chlorsubstitutionsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe liefern einen Beleg für die Theorie. Bekanntlich lässt sich der Wasserstoff in Alkoholradikalen sowohl wie im Benzol durch Chlor ersetzen und ist das Chlor aus den Ersteren

wieder viel leichter zu eliminiren als aus dem Benzol. Ganz deutlich nun spricht das verschiedene chemische Verhalten der isomeren Chlorsubstitutionsprodukte des Toluols also des Monochlortoluols und des Benzylchlorürs für die Annahme, dass das Chlor im ersteren Körper im Benzolkern und im zweiten im Methylradical enthalten sei.

In letzter Zeit hat man durch fractionirte Destillation der höher siedenden Theile des Steinkohlentheers eine Anzahl neuer Kohlenwasserstoffe aufgefunden, die unzweifelhaft zu der aromatischen Reihe gehören. Sie enthalten alle eine grosse Anzahl Kohlenstoffatome gegenüber verhältnissmässig wenigen Wasserstoffatomen, so dass man vollkommen berechtigt ist, einen verdichteten Kohlenstoffkern in denselben anzunehmen. Man hat auf diese Weise erhalten: das Naphtalin, das bei 213^0 übergeht, das Acenaphten, auch wohl Acetylnaphtalin genannt, das bei 273^0 siedet und weiter die über 300 nach einander übergehenden Kohlenwasserstoffe Phenanthren, Pyren, Chrysen und Reten.

Der erstgenannte Körper, das Napthalin — $C^{10}H^8$ — ist schon lange bekannt, doch ist es erst in neuerer Zeit gelungen, seine Constitution zu erforschen. Es ist eines der gewöhnlichsten Zersetzungsprodukte kohlenstoffhaltiger Körper in der Glühhitze, und man findet es daher auch im Steinkohlentheer in bedeutender Menge. Das Naphtalin verhält sich dem Benzol vielfach analog. Seine Unveränderlichkeit in der Hitze und der Umstand, dass es sich gerade darin aus kohlenstoffärmeren Körpern bildet, beweisen, dass die Kohlenstoffatome sehr fest mit einander verbunden sind. Nach Erlenmeyer

besteht Naphtalin aus einer Vereinigung von zwei Benzolgruppen, in welchen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind.

Das Anthracen $C^{14}H^{10}$ wurde 1832 von Dumas und Laurent entdeckt und Paranaphtalin genannt; später gab Laurent ihm den Namen Anthracen, von Fritsche wurde es 1857 näher untersucht.

Ebenso wie das Naphtalin ist es ein Zersetzungsprodukt organischer Substanzen in der Hitze. Weiter wurde es dargestellt durch Reduction von Alizarin und Purpurin mittelst Zinkstaub und nach Limpricht durch Erhitzen von Chlorbenzyl mit Wasser auf 180°. In Benzollösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, verwandelt sich das Anthracen in einen isomeren Körper, welcher durch Erhitzen wieder in dasselbe zurückgeführt wird.

Die sehr hochsiedenden Kohlenwasserstoffe Pyren $C^{16}H^{10}$ und Chrysen $C^{18}H^{12}$ sind in jüngster Zeit von Graebe und Liebermann näher untersucht und hat man auch für diese Kohlenwasserstoffe Constitutionsformeln aufgestellt. Naphtalin, Anthracen und Pyren liefern mit den Halogenen Additionsprodukte eine Eigenschaft, die dem Chrysen und dem Reten $C^{18}H^{18}$ abzugehen scheint.

Alle hier genannten Kohlenwasserstoffe liefern mit Pikrinsäure leicht krystallisirbare Verbindungen.

Von der Formel $C^{12}H^{10}$ sind schon seit längerer Zeit zwei Kohlenwasserstoffe bekannt. Einer derselben wurde vor einigen Jahren von Prof. Fittig durch Einwirkung von Natrium auf Monobrambenzol dargestellt. Diese Darstellungsweise lässt über die Con-

stitution dieser Verbindung keinen Zweifel zu und ist dieselbe denn auch Diphenyl genannt worden. Der zweite Körper, das Acenaphten, ist im Jahre 1866 von Berthelot unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen aufgefunden worden; 1868 veröffentlichte Berthelot einige Untersuchungen darüber und im Jahre 1871 stellte van Dorp daraus eine Säure $C^{12}H^{8}O^{4}$ dar.

Während man nun für das Naphtalin das Anthracen, das Pyren und das Chrysen Constitutionsformeln aufgestellt hat, welche vollkommen mit der Theorie von Kekulé übereinstimmen, ist man über die Constitution des Acenaphtens immer noch nicht recht im Klaren, es ist aber höchst wahrscheinlich, dass das Acenaphten zum Naphtalin in einem engeren Verhältniss steht. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers war der Zweck vorliegender Arbeit.

Die Darstellung des Acenaphtens aus dem Theeröle ist nicht mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, aber immerhin ziemlich langwierig. Erst nach wiederholtem Fractioniren scheidet sich aus den zwischen 260°—270° und 280°—290° übergehenden Partieen eine fesfe krystallinische Masse aus, während das zwischen 270°—280° übergegangene ganz fest wird, man lässt diese Massen abtropfen, presst sie nachher ab und krystallisirt aus Alkohol um. Gewöhnlich bekommt man blendend weisse krystallinische Blätter, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in grosse weisse — dem Glaubersalz ähnliche — Säulen übergehen. Uebrigens ist zu bemerken, dass keineswegs alle Theeröle Acenaphten enthalten, dass vielmehr die Bildung des Acenaphtens

im Theer von der angewandten Steinkohlensorte abhängig zu sein scheint und möglicherweise auch von der Temperatur, welcher man die Steinkohlen unterworfen hat.

Im hiesigen Laboratorium wurden verschiedene Theeröle von anscheinend gleicher Beschaffenheit — wie das Vorige, Acenaphten enthaltende — fractionirt und lieferten dieselben kein Acenaphten. Aus annähernd 1 Liter Theeröl wurde 12 Gramm Acenaphten erhalten.

Das Acenaphten ist in kaltem Alkohol wenig, in siedendem aber leicht löslich, weiter löst es sich leicht in Aether und ebenso im Theeröl; es schmilzt bei 97° und siedet bei 273° (uncorrigirt).

Das Acenaphten besitzt die Formel $C^{12}H^{10}$, es besteht also aus 93,5 % C. und 6,5 % H.

Acenaphtendisulfosäure.

Das Acenaphten löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen leicht und mit intensiv grüner Farbe auf. Die Behauptung von Berthelot, dass sich die Lösung nur dann grün färbe, wenn die Schwefelsäure etwas Salpetersäure enthält, fand ich nicht bestätigt, wenn ich auch mit ganz reiner Schwefelsäure operirte, entstand die grüne Farbe doch immer.

Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, sie nahm dabei eine etwas blau violette Farbe an, schied aber keine festen Substanzen aus. Darauf wurde sie vollständig mit kohlensaurem Baryt gesättigt und dann vom schwefelsauren Barytniederschlage abfiltrirt. Da es Berthelot nicht gelungen ist, das entstandene

sulphonsaure Barytsalz zu krystallisiren, so möge eine ausführliche Beschreibung des Krystallisationsverfahrens hier folgen.

Aus Wasser gelingt es nicht, das Salz zu krystallisiren, es ist darin zu leicht löslich; es ist aber nicht löslich in Alkohol. Setzt man nun zu der verhältnissmässig verdünnten, wässerigen Lösung Alkohol bis zur anfangenden Trübung, so scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden ein weisses Pulver ab. Dieses Pulver wurde abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und dieser zu dem Filtrat fliessen gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich jetzt eine krystallinische Masse aus der Flüssigkeit abgeschieden. Es wurde jetzt noch einmal wie das vorige Mal verfahren und nun schieden sich nach einigen Stunden grosse spitze Nadeln aus. Es gelingt nicht, das Salz zu krystallisiren, wenn man die ganze Menge Alkohol auf einmal zusetzt.

Die Analyse dieser drei Produkte lieferte folgendes Resultat:

0,2144 Grm. des weissen Pulvers gaben 0,155 Grm. $BaSO^4$,

0,2424 Grm. der krystallinischen Masse 0,1275 Grm. $BaSO^4$,

0,2756 Grm. der krystallinischen Verbindung 0,1441 Grm. $BaSO^4$,

also

	berechnet für $C^{12}H^8(SO^3)^2Ba$	gefunden I.	II.	III.
Ba	30,52 %.	31,7 %.	31,01 %.	30,76 %.

Es entsteht also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acenaphten die Acenaphtendisulfosäure $C^{12}H^8(SO^3H)^2$.

Die Analysen der beiden erstgenannten Salze wurden durch Zersetzung derselben mit Schwefelsäure im Platintigel ausgeführt, das dritte Salz wurde in Wasser aufgelöst und dann das Barium mit Schwefelsäure ausgefällt. Keines dieser Salze enthielt Krystallwasser. Die Acenaphtendisulfosäure in freiem Zustande ist eine schalig krystallinische, höchst zerfliessliche Masse. Wegen letzterer Eigenschaft konnte keine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes stattfinden. Die Säure wurde dargestellt durch vorsichtiges Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Abdampfen des Filtrats.

Das Kalksalz der Acenaphtendisulfosäure wurde dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Das Salz ist ebensowenig als das Barytsalz aus Wasser krystallisirbar. Auch gelingt das bei dem Barytsalz angewandte Krystallisationsverfahren hier nicht; ausgezeichnet aber gelingt es, wenn man das Salz mit siedendem Alkohol auszieht. In kaltem Alkohol ist es ganz unlöslich, doch in siedendem löst es sich etwas und scheidet sich dann beim Erkälten daraus in sehr schönen, zu Drüsen vereinigten Säulen ab. Das so erhaltene Produkt ist reines acenaphtendisulfosaures Calcium $C^{12}H^{8}(SO^{3})^{2}Ca$, wie die Analyse zeigt:

0,3120 Grm. Ca-Salz gab 0,1201 Grm. $CaSO^{4}$.

Berechnet:	gefunden:
Ca 11,36/%.	Ca 11,32%.

Diese Analyse wurde dergestalt ausgeführt, dass man das Salz in Wasser auflöste, das Calcium mit Schwefelsäure ausfällte und dann Alkohol zusetzte.

Das Kalisalz der Acenaphtendisulfosäure wurde dargestellt durch vorsichtige Zersetzung des Kalksalzes

mit kohlensaurem Kali. Ebenso wie das Barytsalz kann man es krystallisirt erhalten durch einen Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung. Zu einem Volumen Lösung wurden 4—5 Volumen Alkohol gesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das Salz abgeschieden. Es bildete eckige, harte Körner, welche in kaltem sowohl wie siedendem Alkohol unlöslich waren.

0,2462 Grm. Kalisalz gab 0,1106 Grm. K^2SO^6.

	Berechnet:	gefunden:
K	20%.	20,14 %.

Die Analyse des Kalisalzes wurde durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure im Platintigel ausgeführt.

Acenaphten Phenol.

Das acenaphtendisulfosaure Kali wurde mit Kalihydrat bei möglichst niedriger Temperatur (so dass die Masse eben teigig war) im Silbertiegel geschmolzen. Bei stärkerem Erhitzen schwärzt sich die Masse ganz und gar und es scheint eine vollständige Zersetzung des Moleküls stattzufinden. Nach beendigter Einwirkung wurde die Masse schnell in verdünnte Salzsäure gebracht, wobei die organische Substanz ungelöst zurückblieb. Dieselbe stellte, nachdem sie abfiltrirt und getrocknet war, eine unansehnliche grüne Masse dar, die merkwürdigerweise sich aus keinen Lösungsmitteln umkrystallisiren liess. In Wasser so gut wie unlöslich, löste sich die Masse leicht in siedendem Alkohol, aber mit so schmutzig brauner Farbe, dass man die Lösung mit wenig Thierkohle nicht entfärben konnte, während bei Anwendung von mehr Kohle, die Substanz in der-

selben verschwand und man reinen Alkohol zurückbehielt. Aether löste die Substanz ebenfalls unter Zurücklassung von ein wenig Kohle (das Letztere that die alkoholische Lösung auch). Die ätherische Lösung liess beim Verdampfen eine rothe Masse zurück, die mit der ursprünglichen Substanz die Unfähigkeit zu krystallisiren theilte; in Benzol war die Masse unlöslich.

Es gelang aber aus ihr einen reinen organischen Körper zu erhalten dadurch, dass man sie in einer Röhre langsam und vorsichtig der Sublimation im Kohlensäurestrom unterwarf. Es blieb hier allerdings viel Kohle zurück, aber es verflüchtete sich ein rothes Oel, das in den kälteren Theilen der Röhre krystallinisch erstarrte. Bringt man nun diesen Körper in siedendes Wasser, so löst er sich äusserst langsam darin auf und krystallisirt beim Erkalten in weissen Nadeln aus. Die Ausbeute ist aber höchst gering. Um genug Substanz für zwei Verbrennungen zu erhalten, müsste die oben geschilderte Darstellungsweise viermal wiederholt werden und jedesmal wurden 2 à 3 Grm. Kalisalz angewandt. Die Ausbeute betrug im Ganzen nur ungefähr 0,34 Grm.

Diese Nadeln lösen sich in Natronlauge auf und lassen sich mit Salzsäure wieder daraus ausfällen, sie sind unlöslich in kohlensaurem Natron. Mit Eisenchlorid geben sie keine violette Färbung. Die Verbindung schmilzt bei 146°, sublimirt aber schon im Wasserbade.

Sie ist ein einatomiges Phenol des Acenaphtens, was aus folgenden Analysen klar wird:

0,1805 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0967 Grm. H^2O und 0,5626 Grm. CO^2,

0,1526 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0822 Grm. H^2O und 0,4772 Grm. CO^2.

Berechnet:	gefunden:	
5,88% H.	5,93% H.	5,99% H.
84,72% C.	84,98% C.	84,55% C.

Aus Mangel an Material konnte diese interessante Reaction nicht weiter verfolgt werden, so dass man nicht hat ausmitteln können, ob diese Verbindung erst bei der Sublimation entsteht oder ob sie schon in der grünen Substanz enthalten ist. Wäre aber das Letztere der Fall, so musste man doch diese in Wasser lösliche Verbindung aus der Masse mit diesen Lösungsmitteln extrahiren können.

Ich habe oben schon bemerkt, dass bei der Sublimation viel Kohle zurückbleibt; möglich wäre es vielleicht, dass hier der eine oder andere Körper sich auf Kosten des Bioxyphenols oxydirt und dasselbe in Monooxyphenol zurückführt. Das Phenol ist jedenfalls die einzige sauerstoffhaltige Verbindung, welche in der Masse enthalten ist und an oxydationsfähigen Körpern fehlt es hier jedenfalls auch nicht.

Einwirkung der Salpetersäure auf Acenaphten.

1 Grm. Acenaphten wurde in einer Reagenzröhre mit rother rauchender Salpetersäure übergossen. Um die Einwirkung zu mässigen, wurde das Reagenzglas in Eiswasser gestellt. Die Einwirkung war jedoch äusserst heftig, es entstand eine gelbe körnige Masse. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Das gelbe Produkt löste

sich in Alkohol theilweise schnell auf, es blieb aber ein Rückstand zurück, der erst nach langem Kochen mit viel Alkohol sich auflöste.

Die gesammte alkoholische Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt (da sie schmutzig braun war) und siedend heiss abfiltrirt. Sie schied beim Erkalten eine krystallinische Masse ab, die sich durch Umkrystallisiren reinigen liess und endlich feine gelbe Nadeln bildete. Die leicht lösliche Nitroverbindung war nicht zum Krystallisiren zu bringen, die alkoholische Lösung, sehr stark eingedampft, setzte nur eine unansehnliche gelbe Masse ab, die sich jedesmal in Alkohol wieder zu einer trüben, schmutzigen Flüssigkeit auflöste und keine ausgebildeten Krystalle geben wollte.

Zum zweiten Male wurde die Reaction so gemacht, dass man Acenaphten in eine mit rother rauchender Salpetersäure gefüllte Reagenzröhre eintrug. Die Reaction verlief ruhiger und die braune Masse, welche zuerst entstand, verwandelte sich schnell in den gelben Körper. Diesmal wurde dieser mit wenig Alkohol ausgezogen, so dass die schwer lösliche Verbindung direct zurückblieb, welche dann für sich allein aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Mutterlauge der ersteren Krystallisation gab nach dem Eindampfen noch einmal Krystalle. Auch hier gelang es nicht, die leicht lösliche Verbindung rein zu erhalten.

Die schwer lösliche Verbindung ist Binitroacenaphten.

0,2052 Grm. Substanz gaben 0,0618 Grm. H^2O und 0,4425 Grm. CO^2.

0,2011 Grm. Substanz gaben 0,0624 Grm. H^2O und 0,4324 Grm. CO^2.

Berechnet:	gefunden: I.	II.
C. 59,01%.	58,9 % C.	58,76% C.
H. 3,28%.	3,35% H.	3,45% H.

Das Binitroacenaphten ist nicht schmelzbar, bleibt bis 160° unverändert, verdunkelt sich allmählig von 160° bis 180°, um von da an sich unter Entwicklung von gelbrothen Dämpfen zu zersetzen.

Berthelot behauptet, dass die Salpetersäure das Acenaphten so heftig angreift, dass man meint, das Eintauchen eines glühenden Eisens in Wasser zu hören. Auch sagt er, dass sein erhaltenes Nitroprodukt in Alkohol vollständig unlöslich sei. Da bei einer so heftigen Reaction natürlicherweise eine bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, so wird er möglicherweise einen mehr Nitrogruppen enthaltenden Körper erhalten haben.

Acenaphten und Oxydationsmittel.

Das Acenaphten lässt sich leicht oxidiren. Ein halb Gramm davon wurde mit 10 Gramm Schwefelsäure, 4 Gramm doppeltchromsaurem Kali und dem dreifachen Volumen Wasser in einem, mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbundenen Kolben einige Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei allmählig dunkelgrün. Es entstand ein organisches Chromsalz von gelblich grüner Farbe, das sich weder durch concentrirte Schwefelsäure noch durch rauchende Salzsäure zersetzen liess, auch von Natronlauge wurde es nicht angegriffen. Weiter wurde ½ Gramm Acenaphten mit 5 Gramm Salpetersäure, welche mit ihrem dreifachen

Volumen Wasser verdünnt war, einige Tage lang gekocht. Das Acenaphten verwandelt sich erst in einen braunen, harzähnlichen Körper, welcher bei fortgesetzter Einwirkung in eine rothe krystallinische Masse übergeht; diese Masse ist im siedenden Wasser etwas löslich, beim Erkalten setzt sie sich in kleinen Würfeln von hellgelber Farbe aus der Lösung ab. Auch aus Alkohol kann man sie umkrystallisiren. Die Löslichkeit in kohlensaurem Natron sowohl, als auch der Umstand, dass man sie mit Salzsäure wieder aus dieser Lösung ausfällen kann, weisen darauf hin, dass diese Substanz eine Säure ist. Die erhaltene Menge reichte nicht zu einer Analyse.

Ich habe diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, weil — während ich damit beschäftigt war — eine Mittheilung von van Dorp über die Oxydationsprodukte des Acenaphtens erschien; van Dorp erhielt durch Behandlung des Acenaphtens mit Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali eine Säure von der Formel $C^{12}H^8O^4$.

Aus seinen weiteren Versuchen schliesst er, dass diese Säure die Constitutionsformel $C^{10}H^6 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ besitzt, wonach dann das Acenaphten die Formel $C^{10}H^6 < \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}$ erhält.

Versuch einer synthetischen Darstellung des Acenaphtens.

Hat das Acenaphten wirklich die Formel $C^{10}H^6 < \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$, so könnte es entstehen bei der Ein-

wirkung von Natrium auf je ein Aequivalent Dibromnaphtalin und Aethylenbromid. Der Versuch wurde gemacht und folgenderweise ausgeführt:

In eine kleine Kochflasche — halb angefüllt mit möglichst wasserfreiem Aether, wurden 10 Gramm in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium gebracht. Nachdem die Wasserstoffentwicklung vorüber war, wurden 35 Gramm Dibromnaphtalin und 22 Gramm Aethylendibromid zugesetzt, alsdann wurde der Kolben in kaltes Wasser gestellt und mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden. Die Einwirkung verlief sehr ruhig und war nach 24 Stunden beendigt. Man filtrirte die ätherische Lösung von Bromnatrium ab und destillirte den Aether ab. Der Rückstand wurde fractionirt, doch kein Acenaphten aufgefunden. Es hatte sich viel Naphtalin regenerirt und viel Aethylendibromid war unverändert geblieben. Bei einem zweiten Versuche liess man die Substanzen in äquivalenter Menge in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche im Wasserbade erhitzt wurde, auf einander einwirken. Die erst geschmolzene Masse wurde im Verlauf von einigen Stunden durch das gebildete Chromnatrium ganz fest. Die Röhre wurde alsdann herausgenommen und geöffnet. Es hatte sich Aethylengas (kennbar an dem eigenthümlichen Geruche) gebildet. Die Masse wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Auch dieser Rückstand lieferte bei der Fractionirung kein Acenaphten, sondern das Thermometer stieg schnell über 300^0 und es schien reines Dibromnaphtalin überzudestilliren.

Soweit war obige Arbeit fortgeschritten, als ein

vollständiger Mangel an Material eintrat. Alle Bemühungen, sich durch Fractioniren von verschiedenen Theerölen neues Acenaphten zu verschaffen, waren vergebens und der grosse Zeitverlust, der hiemit verbunden war, nöthigten den Verfasser, hier abzubrechen.

Möge das Wenige, was hier über Acenaphten angeführt ist, dazu dienen, Chemiker, die sich im Besitze besserer Material-Quellen befinden, aufzufordern, weitere Aufschlüsse über diesen interessanten Kohlenwasserstoff zu geben.

Diese Arbeit wurde ausgeführt unter der bewährten Leitung von Herrn Professor Dr. Fittig, dem ich hierfür meinen freundlichsten Dank ausspreche.